Государственный Комитет по охране окружающей среды
Российской Федерации

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

МЕТОДИКА
ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОКСИДА УГЛЕРОДА ОТ ИСТОЧНИКОВ СЖИГАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 13.1.5-97
(свидетельство Госстандарта РФ №2420/280-97/0280 от 18.04.1997 года)

Санкт-Петербург
1997 г.

gost.e-ecolog.ru

Метрологические характеристики МВИ

Границы относительной погрешности измерений массовой концентрации оксида углерода в диапазоне от 0,1 до 1000 мг/м^3 составляют ±25% при доверительной вероятности 0,95.

Нормативы оперативного контроля точности результатов измерений:

1. Норматив контроля сходимости выходных сигналов хроматографа (п. 11.1 МВИ):

допускаемый размах высоты пиков относительно среднего значения при трех вводах смеси (P = 0,95) - 15 %.

2. Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики (п. 11.2 МВИ):

допускаемое относительное отклонение значения градуировочного коэффициента от ранее установленного - ± 10 %.

3. Норматив контроля сходимости результатов измерений массовой концентрации оксида углерода (п. 11.3 МВИ):

допускаемый размах результатов двух измерений относительно среднего значения - 15 %.

4. Норматив контроля погрешности результатов измерений (п. 11.3 МВИ):

допускаемое относительное отклонение результата измерений от заданного значения массовой концентрации оксида углерода - ± 25 %.

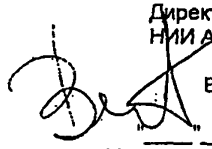
Ст. научный сотрудник Г.Р.Нежиховский

Инженер Н.К.Левина

Государственный Комитет по охране окружающей среды
Российской Федерации

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

УТВЕРЖДАЮ
Директор
НИИ Атмосфера



В.Б.Миляев

"____" _____ 1997 г.

Методика действительна только с оригинальной печатью института

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОКСИДА УГЛЕРОДА ОТ ИСТОЧНИКОВ СЖИГАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 13.1.5-97
(свидетельство Госстандарта РФ №2420/280-97/0280 от 18.04.1997 года)

Санкт-Петербург
1997 г.

Настоящая методика предназначена для определения оксида углерода от источников сжигания органического топлива котельных, ТЭЦ, ГРЭС, а также для предприятий металлургической промышленности.

Диапазон измеряемых концентраций оксида углерода 0,1-1000 мг/м3.

При отборе проб должны выполняться следующие требования:

температура газа в газоходе	до 250 ^{0}C
избыточное давление (разрежение)	до 10 кПа
относительная влажность	от 30 до 95 %

1. Характеристики погрешности измерений

Настоящая методика обеспечивает выполнение измерений массовой концентрации оксида углерода в выбросах промышленных предприятий с *относительной погрешностью ± 25% при доверительной вероятности 0,95.*

2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (чувствительность по пропану 2×10^{-11}, г/с),

Колонка хроматографическая из нержавеющей стали длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм.

Пипетки газовые, вместимостью 250-500 см^3, ГОСТ 1770-74.

Шприцы цельностеклянные, вместимостью 50-100 см^3, ТУ 64-1-1279-75,

Шприцы цельностеклянные, вместимостью 2-5 см^3, ТУ 64-1-378-83,

Весы лабораторные ВЛР-200 г, 2-го класса точности, ГОСТ 24104-88,

Печь муфельная, обеспечивающая нагрев до 1000 ^{0} С, ТУ 79 РСФСР 337-72,

Сушильный шкаф с температурой нагрева до 350 ^{0} С, ГОСТ 7365-55,

Набор сит "Физтехприбор" или сита аналогичного типа, ТУ 79 РСФСР 276-72,

Электропечь трубчатая СУОЛ-0,15.2.2/12МР, ТУ 16-531.641-78,

Секундомер, кл.3, цена деления 0,2 с, ГОСТ 50-2-79Е,

Барометр мембранный метеорологический, ГОСТ 23696-79,

Термометр, диапазон измерения от 0 ^{0} С до 100 ^{0} С, ГОСТ 2045-71,

Аспиратор модель 822, ТУ 64-1-862-77,

Манометр U-образный, ГОСТ 9933-75,

Трубка резиновая полувакуумная, тип I, 5496-77,

Баня водяная, ТУ-46-22-606-75,

Посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147-73,

Мыльно-пенный измеритель расхода с бюреткой 1-3-2-100-0.2, ГОСТ 29251-91

Водоструйный насос, вакуумный, ГОСТ 10696-75,

Линейка измерительная, металлическая с ценой деления 1 мм, ГОСТ 427-75,

Эксикатор, ГОСТ 6371-73,

Водород технический, ГОСТ 3022-80, марка Б,

Воздух, ГОСТ 17433-80, класс 0,

Натрия гидроксид, х.ч., ГОСТ 4328-77,

Ацетон, для хроматографии , ТУ 6-09-1707-77,

Этанол, для хроматографии , ТУ 6-09-1710-77,

Бензин автомобильный, ГОСТ 2084-77,

Никель азотнокислый, ГОСТ 4055-78,

Молекулярные сита СаА (цеолиты), фракции 0,25-0,30 мм,

Хромосорб Р (60-80 меш.) или Хроматон N-AW-HMDS, фракции 0,250-0,315 мм, производства CHEMAPOL (Чехословакия),

Стекловата или стекловолокно,

Аскарит, ТУ 6-09-3880-79,

Натрий хлористый, ГОСТ 4233-77,

Поверочные газовые смеси оксид углерода / азот (воздух), ТУ 6-16-2956-72 для градуировки

а) ГСО № 3798-88, CO+N_2, (13,0 ± 1,0) ppm, $\Delta^{Д}$ = ± 1,0 ppm или
ГСО № 4264-88, CO+воздух, (13,0 ± 1,0) ppm, $\Delta^{Д}$ = ± 1,0 ppm,

б) ГСО № 3806-87, CO+N_2 ,(130 ± 10) ppm, $\Delta^{Д}$ = ± 4,0 ppm или
ГСО № 3847-87, CO+воздух ,(130 ± 7) ppm, $\Delta^{Д}$ = ± 3,0 ppm,

в) ГСО № 3810-88, CO+N_2 ,(0.095± 0,005) %, $\Delta^{Д}$ = ± 0,002 % или
ГСО № 3811-87, CO+N_2 ,(0.100± 0,010) %, $\Delta^{Д}$ = ± 0,004 % или
ГСО № 3854-87, CO+ воздух, (0.100± 0,010) %, $\Delta^{Д}$ = ± 0,005 %,

для контроля погрешности

г) ГСО № 4258-88, CO+N_2, (8,6 ± 1,0) ppm, $\Delta^{Д}$ = ± 0,7 ppm или
эталон сравнения ВНИИМ им. Д.И.Менделеева - Э 1
CO+N_2 (воздух), (8,0 ± 2,0) ppm, Δ = ± 0,2 ppm,

д) ГСО № 3802-87, CO+N_2 ,(60 ± 4) ppm, $\Delta^{Д}$ = ± 1,5 ppm или
эталон сравнения ВНИИМ им. Д.И.Менделеева - Э 3
CO+N_2 (воздух), (60 ± 10) ppm, Δ = ± 1,0 ppm,

с) ГСО № 3814-87, CO+N_2 , (0.475± 0,025) %, $\Delta^{Д}$ = ± 0,010 % или
эталон сравнения ВНИИМ им. Д.И.Менделеева - Э 5
CO+N_2 (воздух), (0.045 ± 0,005) %, Δ = ± 0,0005 %.

Единицы пересчета в мг/м^3: 1% = 10000 ppm;

1 ppm × $M_в$ / 22,4 = мг/м^3,

для CO: мг/м^3 = 1,25 ppm.

Допускается замена указанных средств измерений и реактивов на аналогичные, не уступающие им по метрологическим и техническим характеристикам.

3. Метод измерений

Измерение концентрации оксида углерода основано на использовании метода реакционной газовой хроматографии, который включает отделение метана и оксида углерода от воздуха на колонке с цеолитами, конверсию оксида углерода в метан на никелевом катализаторе и детектирование пламенно-ионизационным детектором.

4. Требования безопасности

При выполнении измерений массовой концентрации оксида углерода соблюдать требования техники безопасности (ТБ) при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.018-86 и ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками до 400 в по ГОСТ 12.1.019-79, "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением", утвержденных Гостехнадзором СССР 27.11.87. При отборе проб все исполнители должны быть проинструктированы по технике безопасной работы на предприятии.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы на газовом хроматографе и в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки и уложившихся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

6. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20 ± 5 °С;
атмосферное давление	84,0-106,7 кПа (630-800 мм от.ст.);
влажность воздуха	не более 80% при температуре 25°С;
напряжение в сети	220 ± 10 В

При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия хроматографического анализа:

Колонка составная, заполненная на 900 мм по длине молекулярными ситами СаА и на 100 мм никелевым катализатором,

Температура термостата колонки, ^{0} С	- 50,
Температура испарителя, ^{0} С	- 325,
Расход газа-носителя водорода, см^3/мин	- 30,
Расход водорода, см^3/мин	- 30,
Расход воздуха, см^3/мин	- 300,
Объем пробы, см^3	- 1,0
Скорость диаграммной ленты, см/мин	- 0,3
Соотношение сигнал/шум, не менее	- 10 : 1,
Время хроматографического анализа, мин	- 6

7. Подготовка к проведению измерений

7.1. Приготовление катализатора.

Катализатор готовят из расчета 10% никеля на твердом носителе.

Гидратированный азотнокислый никель в количестве 5 г растворяют в 30 см^3 дистиллированной воды в фарфоровой чашке. Затем в раствор засыпают 10 г хромасорба Р и содержимое чашки выпаривают при перемешивании до сухого состояния при температуре не превышающей 130 ^{0} С (т.е. температуры разложения азотнокислого никеля).

7.2. Приготовление адсорбента.

Молекулярные сита СаА (цеолиты) измельчают, отбирают фракцию 0,25-0,30 мм и прокаливают в течение 4 часов в сушильном шкафу при температуре 350 ^{0} С.

7.3. Подготовка хроматографической колонки с метанатором.

Пустую колонку прокаливают при температуре 300-400 ^{0} С, промывают щелочным раствором и высушивают воздухом или азотом. Затем промывают смесью растворителей (этанол, бензин, ацетон), просушивают и продувают колонку при температуре 200 ^{0} С.

Колонку заполняют на 900 мм молекулярными ситами, активируют их пропусканием газа-носителя через колонку со скоростью 100 $см^3$/мин при температуре 300 ^{0}С в течение 4 час. После охлаждения колонки ее свободный участок (который помещается в испаритель прибора) заполняют никелевым катализатором. Слой никелевого катализатора отделяют от адсорбента тампоном из стекловаты. Через колонку пропускают воздух со скоростью 100 $см^3$/мин, участок колонки со слоем катализатора обогревают электропечью при 560 ^{0}С в течение 1 ч. Затем через колонку пропускают водород со скоростью 60 $см^3$/мин при 450 ^{0} С в течение 12 ч.

7.4. Определение градуировочного коэффициента.

Для определения градуировочного коэффициента К в диапазоне концентраций оксида углерода 0,1 - 10 $мг/м^3$ анализируется поверочная газовая смесь оксида углерода в азоте или в воздухе с концентрацией около 10 $мг/м^3$ (например, ГСО № 3798 с концентрацией оксида углерода 13 ppm). За сигнал для оксида углерода принимают высоту Н, измеренную в условных единицах счета или мм. Ввод смеси в хроматограф осуществляют три раза, обработку сигналов проводят по п. 10.1.

По формуле (3) рассчитывают значение градуировочного коэффициента К в усл.ед. или $мг/м^3$ или мм/ $мг/м^3$.

$$K = \frac{\overline{H}}{X \cdot 1{,}25}, \qquad (3)$$

где $\overline{H}$ - среднее значение высоты пика оксида углерода, усл.ед. или мм,

X - объемная доля оксида углерода в газовой смеси, используемой для градуировки,

1,25 - коэффициент пересчета значения объемной доли CO (ppm) в значения массовой концентрации ($мг/м^3$) при температуре T = 273,2 К (^{0}С) и давлении 101,3 кПа.

Примечание. Если в паспорте на газовую смесь приведено значение массовой концентрации оксида углерода при 20 ^{0}С и 101,3 кПа, то следует использовать коэффициент пересчета равный 1,07.

Аналогично определяют градуировочные коэффициенты для диапазона концентраций 10-100 $мг/м^3$, используя ГСО $CO+N_2$ (или CO+air) с концентрацией около 100 $мг/м^3$ и для диапазона концентраций 100-1000 $мг/м^3$, используя ГСО $CO+N_2$ с концентрацией около 1000 $мг/м^3$.

Определение градуировочного коэффициента проводят после включения прибора, а также после активации колонки и метанатора.

8. Отбор проб

В соответствии с ГОСТ 17.2.3.02-78 за период 20 мин отбирают несколько (не менее 3) проб и результаты осредняют. Каждую пробу анализируют в соответствии с настоящей методикой.

Анализируемый газ отбирают в стеклянные газовые пипетки на 250-500 $см^3$ с зажимами на концах или цельностеклянные шприцы на 50-100 $см^3$. Анализируемым газом пипетку промывают в течении 2-3 мин со скоростью 0.5-2 $дм^3$/мин , в объеме равном 7-10 кратному объему газовой пипетки, перекрывают зажимы (сделать это

нужно одновременно), выключают аспиратор , отсоединяют пипетку от системы. В процессе отбора измеряется температура и давление (разрежение) газовой пробы у пипетки или шприца.

Рекомендуемый срок хранения проб не более суток.

Допускается отбор проб в резиновые камеры. Рекомендуемый срок хранения проб не более 3 ч.

9. Выполнение измерений

Пробы газа после отбора выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Ввод пробы в хроматограф осуществляют 3 раза краном дозатором через стеклянный патрон с аскаритом. В случае отбора проб в газовые пипетки, вытеснение ее в газовую петлю хроматографа осуществляют насыщенным раствором хлористого натрия. Через каждые 8 часов непрерывной работы прибора проводят активацию колонки и метанатора в соответствии с п 7.3.

Анализ проводят в соответствии с условиями п.6, регистрируя высоту пика оксида углерода (H_j) в условных единицах или мм.

10. Обработка результатов измерений

10.1. Вычисляют среднее значение высоты пика

$$\bar{H} = \frac{\Sigma H_j}{3}, \qquad (4)$$

где j - номер пробы.

Проверяют допустимость относительного размаха полученных значений в соответствии с п.11.1.

10.2. По уравнению (5) находят массовую концентрацию оксида углерода в отобранной пробе:

$$C = \frac{\bar{H}}{K}, \qquad (5)$$

11. Контроль точности результатов измерений

11.1. Контроль сходимости выходных сигналов хроматографа.

Контролируемым параметром является относительный размах выходных сигналов хроматографа при трех вводах газовой смеси. Контроль осуществляют при проведении градуировки, при периодическом контроле градуировочных коэффициентов, а таюке при выполнении измерений.

Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{H_{max} - H_{min}}{\bar{H}} \cdot 100 \le 15, \qquad (6)$$

где H_{max} - максимальная высота хроматографического пика, усл.ед. или мм;

H_{min} - минимальная высота хроматографического пика, усл.ед. или мм;

$\overline{H}$ - среднее арифметическое значение высот пиков, усл.ед. или мм.

Если полученное значение больше 15 % , то необходимо проверить правильность задания параметров анализа, исправность хроматографа.

11.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль проводят при смене колонки, активации катализатора, промывке детектора и т.п. Контроль проводят по ГСО использовавшемуся ранее для определения градуировочного коэффициента согласно п.7.4. Каждую смесь вводят в хроматограф три раза, фиксируя высоту пика H_j^*. Обработку результатов проводят в соответствии с п. 10.

Проверяется выполнение условия:

$$\frac{|K^* - K|}{K} \cdot 100 \le 10, \qquad (7)$$

где K - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

K* - вычисляют по формуле $K^* = \frac{\overline{H^*}}{X \cdot 1{,}25}$

где $\overline{H^*}$ - среднее значение высоты пика, усл.ед. или мм.

При выполнении условия (7) градуировочная характеристика признается стабильной , а установленное ранее значение градуировочного коэффициента (К) - подтвержденным.

Если отклонение K* от K лежит в интервале свыше 10 до 30 %, то в дальнейшей работе применяется коэффициент K*. Если отклонение превышает 30 % , то необходимо проверить правильность задания параметров анализа, исправность хроматографа.

11.3. Контроль сходимости и погрешности результатов измерений массовой концентрации оксида углерода.

Контроль осуществляется на этапе освоения методики, либо по требованию организации, которая контролирует лабораторию, применяющую настоящую методику.

Для контроля применяются ГСО состава газовых смесей (эталоны сравнения) указанные в разделе 2 в пп. в), г), д). При контроле проводят отбор и анализ (при одинаковых условиях) двух параллельных проб. Измерение и обработка результатов проводятся в соответствии с п.п. 9,10 методики. Результаты контроля считают положительными при выполнении условий:

$$100 \, |C_{изм1} - C_{изм2}| \, / \, 0{,}5 \, (C_{изм1} + C_{изм2}) < 15,$$

$$\frac{|C_{зад} - C_{изм}|}{C_{зад}} \cdot 100 \le 25,$$

где $C_{изм}$, $C_{зад}$ - соответственно измеренное и заданное значения массовой концентрации оксида углерода, мг/м^3.

12. Оформление результатов измерений

Результат измерения округляется до 2-х значащих цифр и записывается в виде:

$$(C \pm 0{,}25C) \text{ мг/м}^3 .$$

Приложение 1

Рекомендации по проверке рабочих параметров хроматографической системы

Параметры системы: относительное время удерживания метана, оксида углерода, эффективность - определяют следующим образом.

Анализируют смесь метана и оксида углерода в азоте или воздухе с концентрациями CO, CH_4 около 10 мг/м^3. Из параметров пиков метана (1-й пик метана) и оксида углерода (2-й пик метана) - рассчитывают относительное время удерживания по формуле

$$t_{отн\,CO} = \frac{t_2}{t_1}, \qquad (1)$$

где t_2 - время удерживания CO (конвертированного в метан);

t_1 - время выхода метана.

При этом должно выполняться условие $t_{отн} \geq 1{,}5$.

Эффективность системы рассчитывается из параметров пика CO (конвертированного в метан) по формуле:

$$N = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{h_{CO} \cdot t_{CO}}{S_{CO}} \right)^2, \qquad (2)$$

где N - эффективность системы, тт;

$\pi = 3{,}14$

h_{CO} - высота пика CO;

S_{CO} - площадь пика;

t_{CO} - время выхода пика CO, с.

Эффективность системы должна быть не ниже 700 ТТ.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY
(VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

19 Moskovsky pr.
St.Petersburg
198005, Russia

Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"

Государственный сертификационный
испытательный центр средств измерений

198005
Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс (812) 113 01 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телетайп 821 788
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE OF COMPLIANCE

№ _____

О ГОСУДАРСТВЕННОЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

2420/280-97/0280

Взамен 2420/196-95/0217

Методика выполнения измерений массовой концентрации оксида углерода, разработанная в Научно-исследовательском институте охраны атмосферного воздуха (НИИ "Атмосфера") и регламентированная в "Методике хроматографического измерения массовой концентрации оксида углерода от источников сжигания органического топлива", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ и экспериментальных исследований.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обратной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства - 18.04.1997 г.

Срок действия МВИ до 18.04.2002 г.

Руководитель лаборатории
Государственных эталонов
в области аналитических измерений Л.А.Конопелько

тел. 315-11-45

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха НИИ Атмосфера

УТВЕРЖДАЮ:
Директор
НИИ Атмосфера
В.Б. Миляев
04 июля 2005 г.

Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений концентраций оксида углерода от источников сжигания органического топлива газохроматографическим методом»
ПНД Ф 13.1.5-97

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 - 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» ниже перечисленные разделы методики читать в следующей редакции:

1. Характеристики погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2): **0,25 С**, где С – результат измерений массовой концентрации оксида углерода, мг/м^3.

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности ± 25 % при доверительной вероятности 0,95.

11. Контроль точности результатов измерений

11.1 Проверка приемлемости выходных сигналов хроматографа, полученных в условиях повторяемости

Контролируемым параметром является размах выходных сигналов хроматографа при трех вводах газовой смеси. Проверку осуществляют при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочных коэффициентов, а также при выполнении измерений.

Результат проверки признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{H_{max} - H_{min}}{\overline{H}} \cdot 100 \le d_{н} \qquad (6)$$

где:

H_{max}- максимальная высота хроматографического пика, усл.ед. или мм;

H_{min}- минимальная высота хроматографического пика, усл.ед. или мм;

$\overline{H}$ - среднее арифметическое значение высот пиков, усл.ед. или мм;

$d_н$ - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$d_н$ = 15 %.

11.2 Периодический контроль градуировочной характеристики

Контроль проводят при смене колонки, активации катализатора, промывке детектора и т.п. Контроль проводят по ГСО, использовавшемуся ранее для определения градуировочного коэффициента согласно п.7.4. Каждую смесь вводят в хроматограф три раза, фиксируя высоту пика H_j^*. Обработку результатов проводят в соответствии с п. 10.

Проверяется выполнение условия:

$$\frac{|K^* - K|}{K} \cdot 100 \le d_k \qquad (7)$$

где: К - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

К* - вычисляют по формуле $K^* = \frac{\overline{H}^*}{X \cdot 1.25}$

где: $\overline{H}^*$ - среднее значение высоты пика, усл.ед. или мм;

d_k - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерения с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

d_k = 10 %.

При выполнении условия (7) градуировочная характеристика признается стабильной, а установленное ранее значение градуировочного коэффициента (К) - подтвержденным.

Если отклонение К* от К лежит в интервале свыше 10 до 30 %, то в дальнейшей работе применяется коэффициент К*. Если отклонение превышает 30 % , то необходимо проверить правильность задания параметров анализа и исправность хроматографа.

10.3. Контроль приемлемости и правильности результатов измерений массовой концентрации оксида углерода

Контроль осуществляется на этапе освоения методики и периодически, либо по требованию организации, которая контролирует лабораторию, применяющую настоящую методику.

Для контроля применяются ГСО состава газовых смесей (эталоны сравнения), указанные в разделе 2 в пп. в), г), д). При контроле проводят отбор и анализ (при одинаковых условиях) двух параллельных проб. Измерения и обработка результатов проводятся в соответствии с п.п. 9,10 методики. Результаты контроля считают положительными при выполнении условий:

$$100 \cdot |C_{изм1} - C_{изм2}| / 0{,}5 \cdot (C_{изм1} + C_{изм2}) \angle \lambda$$

$$\frac{|C_{зад} - C_{изм}|}{C_{зад}} \cdot 100 \le \alpha$$

где: $C_{изм}$, $C_{зад}$ - соответственно измеренное и заданное значения массовой концентрации оксида углерода, мг/м^3;

λ-- норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

λ =15 %;

α - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

α =25 %

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах, руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в МВИ, используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.

ГОССТАНДАРТ РОССИИ

Федеральное государственное
унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт
метрологии им. Д.И.Менделеева»

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

198005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19
Тел. 251-76-01, Факс 113-01-14
e-mail: info@vniim.ru, http://www.vniim.ru
ОКПО 02566450

18.03.2001 № 2420-12 9/7
на № 178/133-09 от 05.03.02

Директору Научно-
исследовательского института
охраны атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера
Миляеву В.Б.

На № 178/133-09 от 05.03.02

Настоящим письмом снимается ограничение срока действия ниже перечисленных свидетельств о метрологической аттестации методик выполнения измерений:

№ 2420/788-96/0782 от 23.12.96 (Методика хроматографического измерения концентрации бензина, уайт-спирита и сольвента в промышленных выбросах с использованием одноразового пробоотборника),

№ 2420/789-96/0783 от 23.12.96 (Методика газохроматографического измерения концентрации ацетона, этанола, бутанола, толуола, этилацетата, бутилацетата, изоамилацетата, этилцеллозольва, и циклогексанона в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника).

№ 2420/790-96/0784 от 23.12.96 (Методика газохроматографического измерения концентрации бензола, толуола, ксилолов и стирола в промышленных выбросах сиспользованием универсального одноразового побоотборника),

№ 2420/282-97/0282 от 18.04.97 (МВИ определения диоксида серы в промышленных выбросах в атмосферу от котельных, ТЭЦ, ГРЭС и других топливосжигающих агрегатов),

№ 2420/281-97/0281 от 18.04.97 (Методика выполнения измерений концентрации суммы окислов азота в организованных выбросах котельных, ТЭЦ и ГРЭС).

№ 2420/78-97/078 от 30.01.97 (Методика хроматографического измерения массовой концентрации керосина в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника),

№ 2420/280-97/0280 от 18.04.97 (Методика выполнения измерений концентрации оксида углерода от источников сжигания органического топлива газохроматографическим методом).

№ 2420/58-97 от 22.12.97 (Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца и его соединений в источниках загрязнения атмосферы фотометрическим методом)

Зам. директора-координатор направления
по метрологическому обеспечению в области
физико-химических измерений А.Конопелько

gost.e-ecolog.ru